المجلة الليبية للعلوم الزراعية
المجلد (19): العددان (2.1) 2014

ورقة أصيلة

مصادر التلوث بعنصر الحديد والزنك في الهريسة المصنعة والمنتجة بالمصانع المحلية

توفيق المهدي حسان ، محمد عثمان البصير ، محمد الهادي النحائي

قسم علوم الأغذية - كلية الزراعة - جامعة طرابلس

المستخلص

بناء على نتائج بعض الدراسات وتقارير نتائج المطابقة للهريسة المصنعة محليا والتي تفيد بارتفاع عنصر الحديد والزنك عن الحدود القصوى المسموح بهما في المواصفة القياسية الليبية رقم (6) لسنة 1990 الخاصة بالهريسة المصنعة، صممت هذه الدراسة لتحديد المصادر المساهمة في ارتفاع تركيز هاذين العنصرين في المنتج النهائي للهريسة من خلال التعرف على مستوى الحديد والزنك في المواد الداخلة في صناعة الهريسة، وتتبع التغير في تركيزهما خلال مراحل إنتاج الهريسة في ثلاثة مصانع محلية أعطيت لها الرموز أ، ب، ج خلال الموسم الزراعي 2008 - 2009.

سحبت عينات من المواد الداخلة في صناعة الهريسة، وهي الفلفل الأحمر الطازج عند مرحلة الاستقبال بالمصانع الثلاثة، ومن جميع المراحل التي مر بها الفلفل إلى أن أصبح هريسة، ومن المنتج النهائي بعد التعبئة والقفل والمعاملة الحرارية، وكذلك عينات من المواد المضافة، وهي: الثوم، الكزبرة، الكروية، وملح الطعام، والماء المستعمل في غسيل الفلفل الطازج. جمعت العينات بواقع ثلاثة مكررات لكل عينة في كل زيارة تمت للمصانع أ، ب، ج خلال فترة تشغيلها، وكان عدد الزيارات لهذه المصانع على التوالي 7، 5، 3 . جهزت عينات الفلفل الأحمر الطازج والهريسة الناتجة والثوم بطريقة الترميد الرطب باستخدام حامض النيتريك 70% وهيدروجين بيروكسيد 30%. أما عينات الكزبرة والكروية فقد جهزت بالترميد الجاف. استخدم جهاز الامتصاص الذري اللهبي نوع Shimadzu AA - 6800 في قراءة تركيز الحديد والزنك. أذيب 1 جم من ملح الطعام في 100 مل ماء مقطر، ثم القراءة بجهاز الامتصاص الذري أللهبي. تم تجهيز عينات الماء بتبخير عينة حجمها 1000 مل إلى 100 مل، ثم إضافة 15 مل حامض الأيدروكلوريك 36% و15 مل من حامض النيتريك 65%، ثم استمرار التسخين لتركيز الخليط إلى 50 مل، ثم القراءة بجهاز الامتصاص الذري أللهبي.

للاتصال: توفيق المهدي حسان
هاتف: 218925037007+
قسم علوم الأغذية – كلية الزراعة– جامعة طرابلس
بريد إلكتروني: t.hassan@uot.edu.ly
استلمت بتاريخ: 2014/10/01
أجيزت بتاريخ: 2014/12/01

تـراوح مـدى متوسـط تركيـز الحديـد في عينـات الفلفـل الخـام، الثـوم، الكزبـرة، الكرويـة، المـاء، والملـح 4.08 ± 2.74 - 8.45 ± 0.81 ، 6.37 ± 1.63 - 17.09 ± 1.71 ، 39.43 ± 1.31 - 68.96 ± 21.65 ، 41.86 ± 1.51 - 72.70 ± 25.43 ، 0.52 ± 0.11 - 1.71 ± 0.013 و 1.66 ± 0.02 - 2.47 ± 0.13 مليجرام / كجم عـلى التـوالي، أمـا تراكيـز الزنـك فتراوحـت 2.94 ± 0.06 - 5.61 ± 0.41 ، 4.04 ± 1.56 - 7.15 ± 0.76 ، 28.73 ± 5.37 - 39.03 ± 0.64 ، 32.56 ± 1.51 - 40.19 ± 0.16 ، < 0.011 - 1.04 ± 0.06 و < 0.011 مليجرام / كجـم عـلى التـوالي.

تبـين مـن خـلال تتبـع تركيـز الحديـد والزنـك خـلال مراحـل إنتـاج الهريسـة أن زيـادة تركيـز الحديـد عـن الحـد الأعـلى المسـموح بـه بالمواصفـة القياسـية الليبيـة الخاصـة بالهريسـة المصنعـة (15 مليجرام/كجـم) ناتـج مـن مرحلـة الاسـتخلاص أثنـاء تصنيـع الهريسـة، حيـث أكـدت نتائـج التحليـل الإحصائـي (P>0.05) وجـود فـروق معنويـة عنـد هـذه المرحلـة عـن باقـي المراحـل الأخـرى بالمصنعـين ب، ج، بينـما لم تسـجل فروقـات معنويـة بالمصنـع أ عنـد هـذه المرحلـة. ونتائـج التحليـل الإحصائـي لعنـصر الزنـك لم تؤكـد فروقـات معنويـة (P<0.05) بـين كل المراحـل بالمصانـع الثلاثـة.

بنـاء عـلى هـذه النتائـج اتضـح أن سـبب ارتفـاع عنـصر الحديـد في الهريسـة المصنعـة ناتـج مـن تـآكل المعـدات المسـتخدمة عنـد مرحلـة الاسـتخلاص بالمصنعـين ب، ج ممـا يسـتوجب الأمـر تحديـث هـذه المصانـع وتزويدهـا بمعـدات مصنعـة مـن معـادن بمواصفـات خاصـة نظـرا للفعـل ألتـآكلي للهريسـة عـلى المعـادن. أمـا ارتفـاع تركيـز عنـصر الزنـك المسـجل في الدراسـات السـابقة فراجـع إلى ارتفاعـه أصـلا في الفلفـل الطـازج، وفي المـواد المضافـة، ممـا يسـتوجب إعـداد مواصفـة خاصـة بالمـواد الخـام الداخلـة في صناعـة الهريسـة، وبـما يحقـق المعيـار الخـاص بعنـصر الزنـك الـوارد بالمواصفـة القياسـية الليبيـة الخاصـة بالهريسـة.

الكلمات الدالة: الهريسة المصنعة، الفلفل الأحمر، الحديد، الزنك.

المقدمة

يعـرف منتـج الهريسـة بالمعجـون المتحصـل عليـه مـن ثـمار الفلفـل الأحمـر الحريـف (Capsisum frutescens) الكامـل النضـج والخـالي مـن القشـور والبـذور والمـواد الخشـنة المضافـة إليـه ملـح الطعـام مـع التوابـل والمعبـأ في عبـوات محكمـة القفـل والمعامـل بالحـرارة الكافيـة لمنـع الفسـاد (العبيـدى وآخـرون ، 2002 أ ، ب).

تصنـف صناعـة الهريسـة في ليبيـا ضمـن الصناعـات الغذائيـة الموسـمية حيـث يوجـد عـدد 5 مصانـع تقـوم بمزاولـة هـذا النشـاط عـلى المسـتوى التجـاري بالإضافة إلى بعـض التشـاركيات العائليـة، وتتركـز هـذه الصناعـة في الجهـة الغربيـة مـن ليبيـا، وبالتحديـد بالمناطـق الزراعيـة المحيطـة بمدينـة طرابلـس غربا وجنوبـا. ووفق الإحصائيـات المتاحـة بلـغ إجمـالي كميـة الإنتـاج مـن هـذه السـلعة 9744 طـن خـلال السـنوات 2006-2008، وهـي تمثـل إنتاجيـة ثـلاث مصانـع. أمـا الكميـات المسـتوردة مـن تونـس فقـد بلغـت 3453 طـن في سـنة 2007 ؛ أي: بزيـادة قدرهـا 752 طـن

مقارنة بإحصائية 2003، مما يعكس أهمية هذه السلعة بالنسبة للمستهلك في ليبيا، والتي يستهلكها مع الوجبات في صورة متبلات وكفاتحة للشهية، (المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية 2008 أ، ب).

رغم أهمية منتج الهريسة بالنسبة للمستهلك إلا أنه لم يحظ بالدراسات البحثية فيما يخص معايير الجودة والعوامل المؤثرة فيها، ووفق المعلومات المتاحة فإن الهريسة المنتجة ببعض المصانع المحلية تواجه صعوبة مطابقتها للمعايير القياسية الواردة بالمواصفة القياسية الليبية الخاصة بهذا المنتج والمعتمدة من قبل المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية، حيث تبين من نتائج دراستين أجريت على هذا المنتج من مصنعين محليين، إن منتج الهريسة المحلي غير مطابق للمواصفة القياسية المعتمدة من حيث ارتفاع تركيز الحديد في جميع العينات عن 20 جزءاً في المليون، وسجل أعلى تركيز 51.10 جزء في المليون. كذلك ارتفاع تركيز الزنك في بعض العينات عن الحد الأقصى المسموح به 5 أجزاء في المليون، حيث سجل أعلى تركيز 11.48 جزءاً في المليون (العبيدى وآخرون، 2002 أ، ب).

يصنف الحديد والزنك من العناصر النادرة والموجودة طبيعيا بكميات متفاوتة في الأغذية من مصدر حيواني أو نباتي، إلا أن تواجدهما بكميات تفوق الحدود المسموح بها يمكن أن تحفز العديد من التفاعلات الكيميائية في الأغذية الطازجة و/أو المصنعة والتي تتسبب في تدهور جودة هذه الأغذية من حيث اللون والنكهة والقوام (Anonymous, 2014)، والهريسة المصنعة هي أحد هذه المنتجات التي تتأثر بالحديد والزنك في حالة تواجدهما بكميات تفوق الحدود المنصوص عليها في المواصفة القياسية المعتمدة، حيث يحفزا العديد من التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تغير في لون الهريسة مما يفقدها خصائص الجودة المطلوبة. كذلك رغم أن الحديد والزنك يصنفان من ضمن العناصر الفلزية الأساسية التي يحتاجها جسم الإنسان إلا أنهما يمكن أن يكونا مصدر خطر على صحة الإنسان عندما يتواجدا بتراكيز عالية في الأغذية بصفة دائمة (Wong, 1985).

بناء على ما سبق سرده ونظرا لعدم توفر دراسات محلية وخارجية حول مصادر ارتفاع تركيز عنصري الحديد والزنك في الهريسة المصنعة محليا فقد صممت هذه الدراسة لتتبع تركيز عنصري الحديد والزنك خلال مراحل إنتاج الهريسة بثلاث مصانع محلية أ، ب، ج أثناء الموسم الزراعي 2008،2009، وذلك لتحديد مصادر التلوث بهذين العنصرين واقتراح الحلول المناسبة للرفع من جودة هذا المنتج وضمان مطابقته للمواصفة القياسية الخاصة به.

المواد وطرائق البحث

تجميع العينات:

جمعت عينات الفلفل الأحمر الطازج عند مرحلة الاستقبال بكل من المصانع أ، ب، ج وكذلك عينات من جميع المراحل التي مر بها الفلفل إلى أن أصبح هريسة، ومن المنتج النهائي بعد التعبئة والقفل المزدوج والمعاملة الحرارية. كذلك سحبت عينات من المواد المضافة، وهي: الثوم، الكزبرة، الكروية، ملح الطعام؛ والماء المستخدم في غسيل الفلفل الخام. سحبت العينات بواقع 3 مكررات في كل زيارة للمصانع أ،ب،ج خلال فترة تشغيلها. كان عدد الزيارات لهذه المصانع على التوالي 7، 5، 3.

وبهـذا بلـغ إجمـالي عـدد العينـات المجمعـة مـن كل مرحلـة مـن مراحـل إنتـاج الهريسـة وعينـات التوابـل والملـح والمـاء 21 ،15، 9 عينـة مـن المصانـع أ، ب، ج عـلى التـوالي.

تقدير عنصري الحديد والزنك:

1. الفلفل الأحمر الطازج والثوم ومعجون الفلفل (الهريسة): جهزت العينات للتحليل بطريقة الترميذ الرطب لعينة وزنها 5 جم بواسطة حامض نيتريك 70% مع 3 مل من هيدروجين بيروكسيد 30% مع التسخين حتى درجة 120 °م، ثم استكمال الخطوات وفق ما هو موضح بالمرجع (Horak,1976). أخذت قراءات تركيز الحديد والزنك في العينات المجهزة بواسطة جهاز الامتصاص الذري أللهبي 6800- AA صنع شركة Shimaduz وفق ظروف التشغيل الموضحة بالجدول (1).

2. التوابل(الكزبـرة والثـوم): اسـتخدم الترميـذ الجـاف لعينـة وزنهـا 5- 10 جـم وفـق طريقـة (European standard, 2003) ثـم القـراءة بجهـاز الامتصـاص الـذري أللهبـي نـوع Shimadzu AA-6800.

3. ملـح الطعـام: أذيـب 1 جـم مـن ملـح الطعـام في 100 مـل مـاء مقطـر ثـم القـراءة بجهـاز الامتصـاص الـذري أللهبـي (British Pharmacopoeia, 1988).

4. المـاء: تـم تبخـير عينـة مقدارهـا 1000 مـل مـن المـاء المسـتخدم في مراحـل إنتـاج الهريسـة إلى 100 مـل ثـم إضافـة 15 مـل حامـض الأيدروكلوريـك المركـز(36%) و 15 مـل حامـض النيتريـك المركـز (65%)، ثـم اسـتمرار التسـخين لتركيـز الخليـط إلى 50 مـل، ثـم القـراءة بجهـاز الامتصـاص الـذري أللهبـي (Vanloon, 1980).

دقة الطريقة المستخدمة:

تـم التحقـق مـن دقـة التحليـل المسـتخدم بإضافـة تركيـزات معينـة مـن عنـصري الحديـد والزنـك (جـدول2) إلى بعـض مـن عينـات الهريسـة أ، ب، ج، والكزبـرة والمـاء قبـل عمليـة الهضـم وحسـاب نسـبة

جدول 1. ظروف تشغيل جهاز الامتصاص الذري اللهبي.

ظروف الجهاز الوقود المستخدم	الحديد استلين / هواء	الزنك استلين / هواء
تحسس الجهاز (جزء في المليون)	0.08	0.011
درجة الحرارة المستخدمة (م°)	2000 - 1700	2000 - 1700
الطول الموجي (نانومتر)	248.3	213.9

جدول 2. متوسط نسبة الاسترجاع لعنصري الحديد والزنك المضاف للهريسة والكروية والماء.

كمية الحديد أو الزنك المضافة (مليجرام/كجم)	% الاسترجاع					
	الهريسة		الكروية		الماء	
	الحديد	الزنك	الحديد	الزنك	الحديد	الزنك
2	89.0	84.0	85.0	92.5	91.0	92.5
4	90.8	88.1	91.2	92.7	93.7	93.0
10	93.2	93.8	92.2	94.1	96.2	96.0
20	96.1	98.2	96.5	97.1	99.2	98.5
المتوسط العام	92.0	91.2	91.2	94.1	95.0	95.0

الاسترجاع من النتائج المتحصل عليها بتطبيق المعادلة:

الاسترجاع % = (التركيز المسترجع / التركيز المضاعف)×100

التحليل الإحصائي:

أخضعت نتائج تحليل عنصر الحديد والزنك في العينات لحساب المتوسطات والانحراف المعياري ومعامل الثقة 95 %. كما تم تحليل نتائج متوسطات تركيز الحديد والزنك على أساس الوزن الجاف باستخدام تحليل التباين (ANOVA) للتحقق من وجود فروقات معنوية بين مراحل تصنيع الهريسة من عدمه ومن تم تطبيق اختبار (t) للأزواج لمعرفة بين أي مراحل تصنيع الهريسة توجد فروق معنوية عند مستوى 5 % وذلك بالاستعانة ببرنامج اكسل 2003 للتحليل الإحصائي.

النتائج والمناقشة

1. دقة طريقة التحليل:

تراوح مدى المتوسط العام لنسبة الاسترجاع لطريقة تحليل عنصر الحديد والزنك المستخدمة 91.2 - 95% (جدول2). تعتبر هذه النتائج مقبولة بناء على المرجع (James, 2000) والذي ينص على أن تكون دقة الطريقة لا تقل عن80 ولا تزيد عن 110%.

2. تركيز عنصري الحديد والزنك في المواد الداخلة في صناعة الهريسة:

1.2. تركيز الحديد والزنك في الفلفل الطازج الوارد للمصانع:

تراوح تركيز عنصر الحديد مليجرام/كجم في الفلفل الطازج الوارد للمصانع أ، ب، ج 1.24 - 7.66 ، 7.81 - 9.99 و 6.66 - 8.15 على التوالي وبمتوسط عام 4.08 ± 2.74، 8.45 ±0.81، و7.50± 0.66 على التوالي. بينما سجل مدى تركيز عنصر الزنك في نفس العينات 2.40- 4.23، 3.71- 4.66، و 5.12- 6.07 على التوالي وبمتوسط عام 2.94 ± 0.06، 0.83±4.21، 5.61 ± 0.41 مليجم/كجم على التوالي (جدول3).

يلاحظ من هذه النتائج تفاوت في تركيز عنصري الحديد والزنك في عينات الفلفل الطازج الوارد للمصانع الثلاث حيث سجل أعلى تركيز لعنصري الحديد والزنك في عينات الفلفل الطازج الوارد للمصنعين ب، ج، وقد يعزى السبب إلى نوعية التربة أو الأسمدة المستخدمة في زراعة الفلفل، حيث أن مصدر الفلفل المستخدم في المصنعين ب، ج وارد من تونس، أما الفلفل المستخدم في المصنع أ فيتم الحصول عليه من مشروع أبو عائشة بالمنطقة الغربية من مدينة طرابلس. سجل مدى تركيز الحديد والزنك في عينات من الفلفل الأحمر الطازج الطويل في 13 مقاطعة في تايلاند 14.40- 44.46 مليجم/ كجم و 1.475 - 2.649 مليجم / كجم

جدول 3. تركيز عنصر الحديد والزنك (مليجرام / كجم) في عينات الفلفل الخام الوارد للمصانع قيد الدراسة.

المصنع	عدد العينات	تركيز الحديد		تركيز الزنك	
		المدى	المتوسط	المدى	المتوسط
أ	21	7.66 - 1.24	2.74 ± 4.08	4.23 - 2.40	0.06 ± 2.94
ب	15	9.99 - 7.81	0.81 ± 8.45	4.66 - 3.71	0.83 ± 4.21
ج	9	8.15 - 6.66	0.66 ± 7.50	6.07 - 5.12	0.41 ± 5.61

عـلى التـوالي(Limmatvapirat *et al.*,2011). هـذه النتائـج عنـد مقارنتهـا بنتائـج هـذه الدراسـة يتبـين أنهـا مرتفعـة فيـما يخـص الحديـد ومنخفضـة بالنسـبة لعنـصر الزنـك.

2.2. تركيـز عنـصري الحديـد والزنـك في التوابـل المضافـة:

تضـاف التوابـل في صـورة مسـحوق إلى الهريسـة بنسـبة 1-5 % لتحسـين النكهـة والطعـم وذلـك عنـد الانتهـاء مـن تركيـز معجـون الهريسـة إلى 14% مـواد صلبـة كليـة. الجـدول (4) يحـوي تركيـز عنـصري الحديـد والزنـك في عينـات مـن التوابـل المضافـة للهريسـة، وهـي الثـوم والكزبـرة والكرويـة, حيـث يلاحـظ مـن هـذه النتائـج أن أعـلى تركيـز للحديـد سـجل في عينـات الثـوم المسـتعملة في المصنـع ب بمتوسـط 17.09±1.71 مليجم/كجـم. بينـما سـجلت أقـل قيمـة في عينـات الثـوم المسـتخدمة بالمصنـع أ بمتوسـط 6.37±1.63 مليجم/كجـم. أعـلي تركيـز لعنـصر الزنـك وجـد في عينـة الثـوم المسـتخدمة بالمصنـع ب بمتوسـط 7.15±0.76 وأقـل تركيـز سـجل في الثـوم المسـتخدم بالمصنـع أ بمتوسـط 4.04±1.56 مليجم/كجـم. أمـا بالنسـبة للكزبـرة سـجل أعـلى تركيـز للحديـد في عينـات المصنـع أ بمتوسـط 68.96±21.65 مليجم/كجـم وأقـل تركيـز في عينـات المصنـع ج 39.43±1.31 مليجم/كجـم, بينـما كان أعـلى تركيـز لعنـصر الزنـك في عينـات الكزبـرة المسـتعملة في مصنـع ج 39.03±0.64 مليجم/كجـم وأقـل تركيـز في عينـات المصنـع أ 28.73±5.37 مليجم/كجـم. فيـما يخـص الكرويـة سـجل أعـلى تركيـز لعنـصر الحديـد في المصنـع أ بمتوسـط 72.70±25.43 مليجـم/كجـم وأقـل تركيـز في عينـات المصنـع ج بمتوسـط 41.86± 1.15 وكان أعـلى تركيـز لعنـصر الزنـك في المصنـع ج بمتوسـط 40.19±0.16 مليجم/كجـم وأقـل تركيـز في عينـات المصنـع أ بمتوسـط 32.56±1.51 مليجم/كجـم.

3.2. تركيـز الحديـد والزنـك في المـاء المسـتخدم في التصنيـع:

بلـغ متوسـط تركيـز عنـصر الحديـد في عينـات مـن المـاء المسـتخدمة في غسـل الفلفـل الطـازج قبـل عمليـة التصنيـع بالمصانـع أ، ب، ج عـلى التـوالي 1.52 ±0.048 ، 0.52 ±0.011 و 1.71±0.013 مليجم/كجـم، ولعنـصر الزنـك في المصنـع أ 1.04± 0.06 بينـما كان تركيـزه في عينـات الميـاه بالمصنعـين ب، ج أقـل مـن مسـتوى التحسـس (0.011 مليجم/كجـم) للجهـاز المسـتخدم في تحليـل هذيـن العنصريـن (جـدول5). عنـد مقارنـة هـذه النتائـج بالحـدود الـواردة بالمواصفـة الليبيـة رقـم 1982/82 الخاصـة بميـاه الـشرب تبـين أن نتائـج تركيـز الحديـد في جميـع عينـات الميـاه للمصانـع الثلاثـة كانـت أعـلى مـن الحـد المسـموح بـه(0.3 مليجـم/لـتر)، بينـما نتائـج تركيـز الزنـك كانـت جميعهـا مطابقـة للحـدود الـواردة بالمواصفـة وهـي 3 مليجم/لـتر.

جدول 4. متوسط تركيز الحديد والزنك (مليجرام / كجم) + الانحراف المعياري في عينات من الثوم والكزبرة والكروية

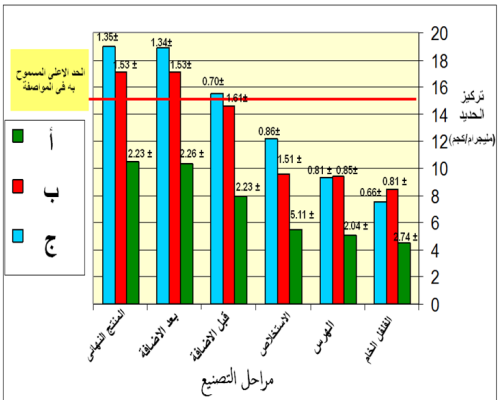
التوابل	مصنع أ		مصنع ب		مصنع ج	
	الحديد	الزنك	الحديد	الزنك	الحديد	الزنك
الثوم	06.37 ± 01.63	04.04 ± 1.56	17.09 ± 1.71	07.15 ± 0.76	14.17 ± 0.92	06.17 ± 0.14
الكزبرة	68.96 ± 21.65	28.73 ± 5.37	45.43 ± 0.51	30.49 ± 1.19	39.43 ± 1.31	39.03 ± 0.64
الكروية	72.70 ± 25.43	32.56 ± 1.51	53.57 ± 2.23	38.27 ± 1.21	41.86 ± 1.15	40.19 ± 0.16
عدد العينات	21	21	15	15	9	9

4.2. تركيز عنصري الحديد والزنك في عينات ملح الطعام:

يضاف ملح الطعام للهريسة المصنعة بنسبة تتراوح بين 3- 5% من وزن معجون الهريسة بعد عملية التركيز والوصول إلى تركيز 14% من المواد الصلبة الكلية لمعجون الهريسة. سجل أعلى تركيز لعنصر الحديد 2.47 ± 0.13 مليجم/كجم في الملح المستخدم بالمصنع أ، بينما تركيز عنصر الزنك كان أقل من 0.011 مليجم/كجم في جميع عينات الملح المسحوبة من كل المصانع قيد الدراسة (جدول5). نتائج عنصر الحديد والزنك في ملح الطعام المستخدم بالمصانع قيد الدراسة تعتبر منخفضة جدا عن نتائج دراسة Gholam *et al.,* (2007) حول تركيز عنصر الحديد والزنك في عينات من أصناف ملح الطعام المتداولة بأسواق مدينة طهران حيث كان المتوسط العام لكل من الحديد والزنك على التوالي في دراستهم 17.80 ± 6.11 و 6.02 ± 2.54 مليجرام/ كجم. كذلك نتائج عنصر الحديد في عينات الملح بهذه الدراسة وجدت مطابقة للمواصفة القياسية الليبية رقم 24 لسنة 1992 والخاصة بملح الطعام، والتي تنص على ألا يتجاوز تركيز عنصر الحديد 10 مليجم/كجم، بينما لم تحدد المواصفة حدود لعنصر الزنك.

5.2. تركيز عنصر الحديد والزنك أثناء مراحل إنتاج الهريسة:

يوضح الشكل(1) تركيز عنصر الحديد على الوزن الرطب أثناء مراحل إنتاج الهريسة بالمصانع أ، ب، ج، حيث يتضح من هذه النتائج زيادة تركيز عنصر الحديد في المراحل المتتالية لإنتاج الهريسة بالمصانع الثلاث. أكدت نتائج التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية عند مستوى احتمال 5% بين مراحل الإنتاج في المصنعين ب، ج. عند مقارنة نتائج تركيز عنصر الحديد على الوزن الجاف كما أوضحت نتائج اختبار t للأزواج بين كل مرحلتين متتاليتين من مراحل تصنيع الهريسة أن الفروقات المعنوية كانت بين مرحلة الهرس ومرحلة الاستخلاص فقط، بينما لم تسجل أية فروقات معنوية بين باقي المراحل؛ كذلك لم تسجل فروقات معنوية بين مراحل الإنتاج بالمصنع أ (جدول 6).



شكل 1. تركيز الحديد (مليجرام / كجم) على الوزن الرطب أثناء مراحل إنتاج الهريسة بالمصانع أ، ب، ج.

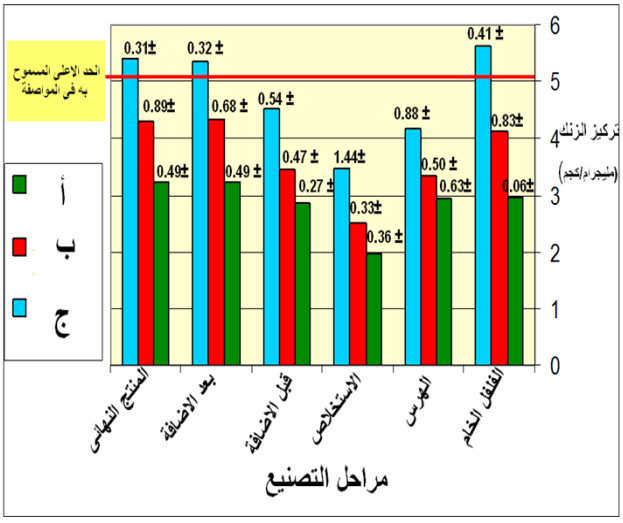
جدول 5. متوسط تركيز الحديد والزنك (مليجرام / كجم) + معامل الثقة في عينات من الماء والملح.

المصنع	عدد العينات	الماء		ملح الطعام	
		الحديد	الزنك	الحديد	الزنك
أ	21	0.048 ± 1.52	0.06 ± 1.04	0.13 ± 2.47	0.011 >
ب	15	0.011 ± 0.52	0.011 >	0.02 ± 1.66	0.011 >
ج	9	0.013 ± 1.71	0.011 >	0.02 ± 1.81	0.011 >

جدول 6. التغير في تركيز الحديد والزنك (مليجرام/كجم) على الوزن الجاف أثناء مراحل تصنيع الهريسة.

مراحل التصنيع	المصـنع					
	أ		ب		ج	
	الحديد	الزنك	الحديد	الزنك	الحديد	الزنك
الفلفل الخام	^{a}2.74 ± 32.52	^{c}0.60 ± 29.43	^{a}0.81 ± 58.29	^{c}0.83 ± 32.38	^{a}0.66 ± 55.99	^{c}0.41 ± 43.15
الهرس	^{a}2.04 ± 41.62	^{c}0.63 ± 24.06	^{a}0.85 ± 65.45	^{c}0.50 ± 30.19	^{a}0.81 ± 74.84	^{c}0.88 ± 37.72
الاستخلاص	^{a}5.11 ± 57.37	^{c}0.36 ± 19.74	^{b}1.51 ± 90.93	^{c}0.33 ± 22.54	^{b}0.86 ± 117.9	^{c}1.44 ± 33.10
قبل إضافة التوابل	^{a}2.23 ± 61.92	^{c}0.27 ± 20.28	^{b}1.61 ± 97.59	^{c}0.47 ± 26.15	^{b}0.70 ± 123.1	^{c}0.54 ± 36.76
بعد إضافة التوابل	^{a}2.26 ± 68.80	^{c}0.49 ± 22.34	^{b}1.53 ±106.8	^{c}0.68 ± 30.64	^{b}1.34 ± 129.7	^{c}0.32 ± 38.14
المنتج النهائي	^{a}2.23 ± 69.59	^{c}0.49 ± 22.64	^{b}1.53 ± 107.2	^{c}0.89 ± 31.50	^{b}1.53 ± 130.1	^{c}0.31 ± 38.67

المتوسطات التي تحمل أحرف متشابهة بين كل مرحلتين متتاليتان في نفس العمود لا توجد بينهما فروقات معنوية



شكل 2. تركيز عنصر الزنك (مليجرام / كجم) على الوزن الرطب أثناء مراحل إنتاج الهريسة بالمصانع أ، ب، ج.

تبين من هذه النتائج أن سبب زيادة عنصر الحديد عن 15 مليجم/كجم في الهريسة المصنعة وهو الحد الأقصى المسموح به في المواصفة القياسية الليبية المعتمدة إنما هو ناتج من مرحلة الاستخلاص بالمصنعين ب، ج بسبب قدم الآلات المستخدمة، حيث إن معظمها مورده سنة 1965، وبالأخص وحدة الاستخلاص التي تقوم بفصل القشور والبذور، حيث إن المعدن الرئيس المصنعة منه هذه الوحدات هو الحديد. بينما وحدة الاستخلاص المستخدمة بالمصنع أ فمصنعة من معدن الحديد المقاوم للصدأ، وهي وحدة تم تركيبها في سنة 2005.

عند تتبع تركيز عنصر الزنك أثناء مراحل تصنيع الهريسة بالمصانع الثلاث شكل (2) وجد أنه مرتفعا في الفلفل الخام أصلا، حيث تراوح متوسط الزنك على أساس الوزن الرطب 3.0 ± 0.06 و 5.80 ± 0.41 ملجم/ كجم في الفلفل الخام الوارد للمصنعين أ، ج على التوالي. أما في المنتج النهائي للهريسة، فقد تراوح متوسط تركيز عنصر الزنك 3.22 ± 0.49 و 5.41 ± 0.31 مليجرام/ كجم للمصانع الثلاث، وهو ضمن الحدود المنصوص عليها بالمواصفة القياسية المعتمدة والخاصة بالهريسة المصنعة.

نتائج تحليل التباين (ANOVA) لتركيز عنصر الزنك على أساس الوزن الجاف لم تسجل فروقات معنوية بين مراحل التصنيع لجميع المصانع (جدول 6)، مما يرجح سبب ارتفاع الزنك الوارد في الدراسات السابقة إلى الفلفل الخام/ أو التوابل المستخدمة.

الاستنتاج

تبين من نتائج هذه الدراسة أن المصدر الرئيس لارتفاع تركيز عنصر الحديد في المنتج النهائي للهريسة بالمصنعين ب، ج راجع إلى وحدة الاستخلاص المستخدمة بالمصنعين، وليس للمواد الداخلة في إعداد وتجهيز الهريسة. أما فيما يخص عنصر الزنك رغم أن نتائج هذه الدراسة لم تؤكد نتائج الدراسات السابقة (العبيدي وآخرون ، 2002 أ، ب) إلا أن نتائج هذه الدراسة أشارت إلى أسباب ارتفاع عنصر الزنك أما بسبب الفلفل الخام المستخدم أو/ و التوابل المضافة للهريسة، مما يتطلب إعداد مواصفة خاصة بالمواد الخام الداخلة في إنتاج الهريسة المصنعة بما يحقق المعيار الخاص بعنصر الزنك في مواصفة الهريسة. ولتفادي تراكم عنصر الحديد في المنتج النهائي للهريسة بتركيز يتجاوز الحد الأقصى المسموح به في المواصفة، فالأمر يتطلب تحديث خطوط الإنتاج بهذه المصانع خاصة وحدة الاستخلاص باستبدالها بوحدات مصنعة من معدن بمواصفات خاصة، حيث أنه من المعروف أن الفلفل الأحمر الطازج وهي المادة الخام الرئيسة في إنتاج الهريسة ذات فعل تآكلي على المعادن.

المراجع

1. العبيدي، ب. ح ؛ العاقل، م. ؛ ابو ستة، أ. ؛ الهادي، خ ؛ الحبيشي، م. وفكرون، ه. 2002 أ. تقرير حول تصنيع وتعليب معجون الفلفل الأحمر بمصنع الجفارة. مركز البحوث الصناعية. طرابلس - ليبيا .
2. العبيدي، ب. ح ؛ العاقل، م. ؛ ابو ستة، أ. ؛ الهادي، خ ؛ الحبيشي، م. وفكرون، ه. 2002 ب. تقرير حول تصنيع و تعليب معجون الفلفل الأحمر بمصنع المنصورة. مركز البحوث الصناعية. طرابلس - ليبيا .
3. المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية. 2008 أ. مذكرة الجانب الليبي حول مبررات إيجاد مواصفة إقليمية للهريسة. طرابلس - ليبيا.
4. المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية. 2008 ب. مذكرة الجانب التونسي حول مبررات إيجاد مواصفة إقليمية للهريسة. طرابلس - ليبيا.
5. Anonymous. 2014. Trace metal control for food applications. VERSENE Food. www.dow.com/versene/pdfs/113-01326 pdf. Access date: 22/11/2014.
6. British Pharmacopoeia. 1988. Published on the recommendation of the Medicines commission. 512. Printed in the United Kingdom for her majesty,s stationery office.
7. European standard EN 14082. 2003. Food stuff- Determination of trace elements determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing. Management centre: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels.
8. Gholam, R., J. ,K.; Mohamed, H.,D.; Amir, H.,M.; and Shahrakh, N. 2007. Determination of trace metal contaminants in edible salts in Tehran (Iran) by atomic absorption spectrophotometry. Journal of Biological Sciences. 7 : 811-814.
9. Horak, O. 1976. Determination of lead and cadmium in cereal grasses samples grown at vanging distance from the high way. Food Science. 29 (3/4). 281.
10. James, N. S. 2000. Food Toxicology. In Analysis of chemical toxicants and contaminants in foods. www.cplbookshop.com/glossary/G319.htm. Access date 28/06/2010.
11. Limmatvapirat,C. ; Phaechamud, T. ; and Charoenteeraboon, J. 2011. Simulataneous determination of heavy metals in long red peppers by inductive coupled plasma mass spectrometry. Key Eng. Mat. vol. 486. pp. 135 - 138.
12. Vanloon, J. 1980. Analytical atomic absorption spectroscopy. Selected methods 354-357. Academic press INC. London.
13. Wong, M., H. 1985. Toxic effects of iron ore tailings and the response of watercress from tailings at high concentrations of Fe, Zn, and Mn. Environmental pollution series A, Ecological and Biological. Vol. 38,(2). pp 129-140.